

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/072318 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C22F 1/18

(74) Mandataires : BOUGET, Lucien etc.; 2, place d'Estienne
d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000036

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 9 janvier 2004 (09.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03 00316 13 janvier 2003 (13.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
PAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM-CEZUS
[FR/FR]; Tour Areva, 1 Place de la Coupole, F-92400
Courbevoie (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAR-
BERIS, Pierre [FR/FR]; 309, chemin des Cèdres,
F-73400 Ugine (FR). RIZZI, Noël [FR/FR]; 496, route
de la Gare, F-74210 Doussard (FR). ROBBE, Xavier
[FR/FR]; 95, place de l'Europe, F-73200 Alberville (FR).

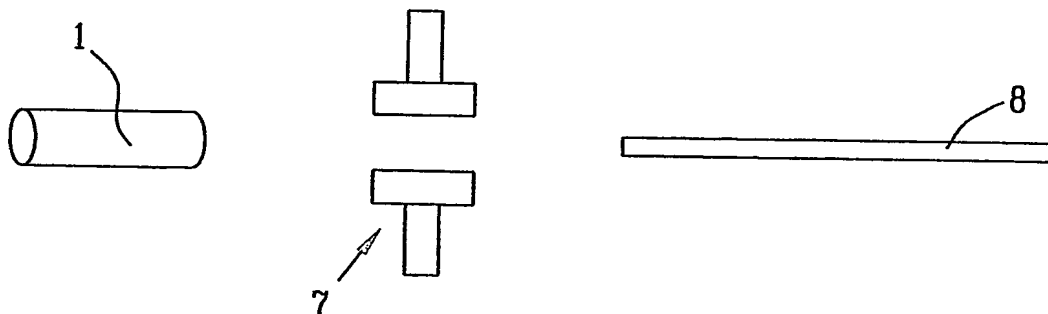
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A SEMI-FINISHED PRODUCT MADE OF ZIRCONIUM ALLOY FOR
THE PRODUCTION OF A FLAT PRODUCT AND USE THEREOF

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN DEMI-PRODUIT EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM POUR L'ELABORATION
D'UN PRODUIT PLAT ET UTILISATION



(57) Abstract: A large-sized ingot (1) is produced by smelting the zirconium alloy and the ingot is subsequently forged in order
to obtain a semi-finished product (8). The semi-finished product (8), which can be a slab for the production of a flat product, is
produced from said large-sized smelted ingot (1) in a single forging operation (7) at a temperature at which the zirconium alloy is in
a state that includes both alpha and beta crystalline phases of said alloy.

(57) Abrégé : On élabore un lingot (1) de grandes dimensions par coulée de l'alliage de zirconium, puis on forge le lingot pour
obtenir le demi-produit (8). Le demi-produit (8) qui peut être une brame pour la fabrication d'un produit plat est élaboré à partir du
lingot coulé (1) de grandes dimensions, par une seule opération de forgeage (7) à une température à laquelle l'alliage de zirconium
est dans un état comportant à la fois les phases cristallines alpha et bêta de l'alliage.



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium
pour l'élaboration d'un produit plat et utilisation

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium destiné à l'élaboration d'un produit plat utilisé pour la réalisation d'éléments d'assemblages de combustible.

Les assemblages de combustible des réacteurs nucléaires refroidis
5 par de l'eau légère, par exemple les réacteurs nucléaires refroidis par de l'eau sous pression (PWR) et les réacteurs nucléaires refroidis par de l'eau bouillante (BWR) ou encore les assemblages de combustible de réacteurs CANDU comportent des éléments constitués par un alliage de zirconium ayant la propriété d'avoir une faible absorption neutronique dans le cœur du
10 réacteur nucléaire.

Dans le cas des assemblages pour des réacteurs nucléaires de type PWR, les tubes de gainage des crayons de combustible et les plaquettes utilisées pour la fabrication des grilles entretoises de l'assemblage de combustible peuvent être réalisés en alliage de zirconium, en particulier en al-
15 liage de zirconium renfermant de l'étain et du fer tel que l'alliage Zircaloy 2 ou Zircaloy 4.

Les boîtiers de forme parallélépipédique des assemblages de combustible pour réacteurs BWR sont également généralement réalisés à partir de produits plats en alliage de zirconium tel que le Zircaloy 2 ou le Zircaloy
20 4.

D'autres alliages tels que l'alliage connu sous l'appellation commerciale M5 renfermant essentiellement du zirconium et du niobium sont également utilisés pour la fabrication d'éléments d'assemblages de combustible sous la forme de produits plats ou tubulaires.

De manière générale, les alliages de zirconium utilisés pour la fabrication d'éléments pour assemblages de combustible renferment au moins
25 97 % de zirconium en poids, le reste de la composition qui représente au plus 3 % en poids, à l'exception des impuretés dues à l'élaboration des alliages, pouvant être constitué de différents éléments et, en particulier, le fer,
30 l'étain ou le niobium.

Les alliages de zirconium répondant à ces conditions relatives à leur composition peuvent se présenter, suivant la température et les traitements thermiques qu'ils ont subis, sous l'une ou l'autre des deux formes allotropiques du zirconium, c'est-à-dire en phase alpha qui est la phase stable à basse température du zirconium, à structure hexagonale compacte ou en phase bêta qui est la phase stable à haute température à structure cubique.

Dans certaines zones de température ou à l'issue de certains traitements, les alliages de zirconium, tels que les alliages techniques utilisés pour la fabrication d'éléments d'assemblages de combustible définis plus haut peuvent présenter une structure mixte alpha + bêta.

L'élaboration de produits plats en alliage de zirconium fait intervenir de nombreuses étapes successives de formage à chaud et à froid et de traitement thermique.

Le produit de départ est généralement un très gros lingot obtenu par coulée d'un alliage ajusté à la nuance choisie. De manière typique, on réalise la coulée d'un lingot ayant un diamètre compris entre 400 mm et 800 mm et une longueur comprise entre 2 m et 3 m. Le lingot subit ensuite des opérations de forgeage dans un intervalle de température dans lequel il peut être en phase α , β ou $\alpha + \beta$ (EP-0.085.552 et US-5,674,330).

De manière préférentielle, le lingot est chauffé, de manière que l'alliage se trouve en phase bêta puis on réalise une première étape de forgeage sur le lingot chauffé en phase bêta. De manière typique, le lingot peut être chauffé à 1050°C pendant dix heures, préalablement au forgeage.

Après une première étape de forgeage, on réalise une trempe du produit obtenu par forgeage, depuis la phase bêta.

On réalise alors une seconde étape de forgeage à une température inférieure à 800°C, l'alliage étant en phase alpha, dans le cas des alliages de type Zircaloy. A l'issue de la seconde étape de forgeage, le produit obtenu, qui constitue le demi-produit du procédé d'élaboration d'un produit plat, est une brame qui peut avoir une épaisseur de l'ordre de 100 mm.

La brame est ensuite soumise à différentes opérations de laminage à chaud puis de laminage à froid pour obtenir un produit plat final tel qu'un feuillard d'une épaisseur de 0,2 mm à 4 mm. Des traitements thermiques de

trempe et de recuit sont effectués entre certaines au moins des opérations de formage du produit plat final.

5 Le procédé de transformation qui a été décrit comporte de nombreuses phases de traitement successives et en particulier plusieurs trempes depuis le domaine bêta pour obtenir le demi-produit tel qu'une brame, qui est formé à chaud et le second produit intermédiaire qui est formé à froid.

10 Au cours des étapes de refroidissement des produits ou lors des étapes de trempe, le produit en alliage de zirconium vient au contact d'air humide et/ou d'eau, si bien qu'il absorbe de l'hydrogène qui se fixe dans le matériau sous forme d'hydrures.

De manière générale, la présence d'hydrures dans le matériau sous forme de gros précipités est néfaste en ce qui concerne la formabilité à froid et la tenue à la corrosion des produits.

15 La précipitation des hydrures se produit généralement dans un intervalle de températures allant de 220°C à 100°C, pendant le refroidissement du produit et les hydrures se forment en une quantité d'autant plus grande et sous une forme plus grossière que le matériau a absorbé davantage d'hydrogène.

20 Du fait qu'il est avantageux de limiter la formation des hydrures dans le matériau ou de favoriser la formation préférentielle d'hydrures sous forme fine, il est préférable de conduire les traitements de transformation des produits en alliage de zirconium de manière telle que ces produits absorbent la plus faible quantité possible d'hydrogène, au cours des opérations de formage et de traitement thermique.

25 En outre, il serait avantageux de pouvoir simplifier le procédé de formage qui est complexe et comporte de nombreuses opérations successives.

30 Dans le brevet français 2.334.763, on a proposé un procédé de traitement thermique et/ou thermomécanique d'un alliage de zirconium renfermant plus de 150 ppm de carbone, dans un domaine de températures compris entre 830°C et 950°C, afin de solubiliser une partie au moins du carbone, aucun traitement thermique ultérieur n'étant effectué à une température supérieure à 950°C.

Le traitement thermique ou thermomécanique dans le domaine de températures de 830°C à 950°C qui correspond à un domaine dans lequel les phases alpha et bêta sont présentes dans l'alliage n'est mis en œuvre qu'après un premier forgeage d'un lingot en phase bêta suivi d'une trempe à l'eau.

Le traitement selon le brevet 2.334.763 n'est adapté qu'à des alliages de zirconium d'un type particulier et ne permet pas de modifier les premières phases de l'élaboration des produits au cours desquelles on effectue une trempe à l'eau. De plus, les étapes d'élaboration ultérieures au traitement thermique ou thermomécanique en phase alpha + bêta ne peuvent être effectuées à une température supérieure à 950°C.

Le procédé selon le brevet antérieur est donc limité quant à ses applications et aux résultats obtenus en ce qui concerne la présence d'hydrures dans le produit final.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium contenant en poids au moins 97 % de zirconium, destiné à l'élaboration de produits plats, dans lequel on élabore un lingot de grandes dimensions par coulée de l'alliage de zirconium, puis par forgeage du lingot de grande dimension, le demi-produit destiné à être laminé à chaud puis à froid pour obtenir un produit plat, des traitements thermiques de trempe et de recuit étant intercalés entre certaines au moins des opérations de formage, ce procédé permettant de simplifier et de rendre moins coûteuse la fabrication du produit et de limiter à des niveaux faibles la présence d'hydrures défavorables pour la formabilité et la tenue à la corrosion du produit en alliage de zirconium.

Dans ce but, le demi-produit est élaboré à partir du lingot coulé de grandes dimensions, par une seule opération de forgeage à une température à laquelle l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines α et β de l'alliage de zirconium.

Selon des modalités particulières :

- à la température de forgeage, le lingot renferme une proportion volumique d'alliage de zirconium en phase α comprise entre 10 % et 90 % ; le reste de l'alliage de zirconium du lingot étant en phase β .

- le demi-produit est une brame ;
- la brame présente une épaisseur d'environ 100 mm et elle est destinée à la fabrication d'un produit plat ayant une épaisseur comprise entre 0,2 mm et 4 mm ;

5 - le forgeage de l'alliage de zirconium en phase α et β est réalisé à une température comprise entre 850°C et 950°C ; et

 - l'alliage de zirconium renferme au plus 3 % en poids au total d'éléments d'addition constitués par l'un au moins des éléments : étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium, à l'exception des impuretés inévitables.

10

L'invention est également relative à l'utilisation du procédé pour la fabrication d'une brame destinée à l'élaboration d'un produit plat d'une épaisseur comprise entre 0,2 mm et 4 mm pour la réalisation d'un élément pour assemblage de combustible nucléaire tel qu'une plaquette de grille-entretoise d'assemblage de combustible pour réacteur PWR ou une paroi de boîtier d'assemblages de combustible pour réacteur BWR ou encore un élément d'assemblage de combustible d'un réacteur CANDU.

15

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va décrire, de manière comparative, un procédé de fabrication d'un demi-produit destiné à l'élaboration de produits plats, selon l'art antérieur et selon l'invention.

20

La figure 1 est un schéma montrant de manière symbolique les différentes étapes d'un procédé de fabrication selon l'art antérieur.

La figure 2 est une représentation schématique, analogue à celle de la figure 1, du procédé de fabrication suivant l'invention permettant d'obtenir le demi-produit.

25

Sur la figure 1, on a représenté un lingot coulé 1 qui peut être un lingot de grandes dimensions dont le diamètre peut être compris entre 400 mm et 800 mm et la longueur entre 2 m et 3 m qui est obtenu par coulée d'un alliage de zirconium utilisé pour la fabrication de produits plats pour la réalisation d'éléments d'assemblages de combustible.

30

L'alliage de zirconium peut être par exemple un alliage Zircaloy 2 renfermant, en poids, de 1,2 à 1,7 % d'étain, de 0,07 à 0,20 % de fer, de 0,05 à 0,15 % de chrome, de 0,03 à 0,08 % de nickel, au plus 120 ppm de silicium

et 150 ppm de carbone, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium, à l'exception d'impuretés habituelles.

L'alliage pour fabriquer le produit plat peut être également un Zircaloy 4 renfermant en poids, de 1,2 à 1,7 % d'étain, de 0,18 à 0,24 % de fer, de 5 0,07 à 0,13 % de chrome, au plus 150 ppm de carbone, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium et des impuretés.

L'alliage est coulé sous la forme du lingot de grandes dimensions 1 qui est ensuite porté à une température supérieure à 1000°C et par exemple à une température de 1050°C pendant dix heures, de manière que l'alliage 10 du lingot soit entièrement en phase cubique bêta stable à haute température.

Le lingot coulé est ensuite forgé à une température située dans le domaine bêta de l'alliage et, par exemple, à une température voisine de 1000°C, sous la forme d'un produit plat de forte épaisseur appelé brame, 15 comme représenté par l'étape 2 sur la figure 1.

La brame 3, de forte épaisseur, subit ensuite une trempe à l'eau ou à l'air humide, comme représenté de manière symbolique par les flèches représentant une troisième étape 4 du procédé de fabrication.

Lors d'une quatrième étape représentée en 5 sur la figure 1, la brame 20 de forte épaisseur 3 est forgée à une température située dans le domaine alpha de l'alliage de zirconium, par exemple à une température de l'ordre de 800°C.

On obtient une brame 3 ayant une épaisseur qui peut être de l'ordre de 100 mm et qui constitue le demi-produit issu du forgeage et soumis à un 25 laminage à chaud puis à un laminage à froid pour obtenir le produit plat final sous la forme d'une tôle ou feuillard d'une épaisseur qui peut être comprise entre 0,2 mm et 4 mm.

Le forgeage initial du lingot 1 en phase bêta (étape 2 du procédé) doit être suivi d'une trempe en phase bêta (étape 4 du procédé), du fait que le 30 métal qui se refroidit au cours du forgeage peut comporter une zone externe en phase alpha + bêta entraînant la formation de ségrégations d'éléments alphaséparateurs tels que l'étain et l'oxygène et d'éléments bêtaséparateurs tels que le

fer, le chrome, le nickel ou le niobium, suivant les éléments contenus dans l'alliage.

Ces ségrégations sont nuisibles aux propriétés d'utilisation de l'alliage et en particulier aux propriétés de résistance à la corrosion et d'aptitude à l'emboutissage.

La trempe en phase bêta suppose la mise en contact avec la brame 3 d'un milieu de trempe constitué par de l'eau ou de l'air humide, c'est-à-dire un milieu contenant de l'hydrogène.

De l'hydrogène est absorbé par la brame au moment du traitement thermique et se fixe à l'intérieur de l'alliage sous forme d'hydrures.

L'aptitude au formage et la tenue à la corrosion du produit plat en alliage de zirconium sont donc détériorées.

Le procédé suivant l'invention pour la fabrication d'une brame destinée à l'élaboration de produits plats sera décrit en regard de la figure 2.

Le lingot coulé de grandes dimensions 1 en alliage de zirconium est soumis à une seule opération de forgeage 7 en phase $\alpha + \beta$ pour obtenir la brame 8 sensiblement analogue à la brame 3 obtenue par le procédé complexe de forgeage en phase β , trempe depuis la phase β et forgeage en phase α .

Le procédé suivant l'invention consiste donc à substituer aux trois premières étapes 2, 4 et 5 du procédé suivant l'art antérieur, c'est-à-dire à l'étape 2 de forgeage en phase bêta (au-dessus de 1000°C), suivie de l'étape 4 de trempe de la brame 3' depuis la phase bêta et d'un forgeage en phase alpha à une température inférieure à 800°C, une simple étape 7 de forgeage en phase alpha + bêta, par exemple dans le cas des alliages Zircaloy 2 et 4, à une température comprise entre 850°C et 950°C et par exemple à une température de l'ordre de 900°C.

La température de forgeage en phase $\alpha + \beta$ est choisie pour que la proportion volumique de phase α dans l'alliage du lingot soit comprise entre 10 % et 90 %, le reste de l'alliage étant en phase β .

Le lingot 1 est forgé de manière qu'on obtienne une brame 8 dont l'épaisseur peut être de l'ordre de 100 mm qui constitue le demi-produit qui est ensuite soumis aux opérations de laminage à chaud et de laminage à

froid tel que décrit plus haut, séparées par des étapes de traitement thermique de trempe et de recuit.

On a pu observer, en effectuant des analyses sur le demi-produit 8 ou sur des produits plats obtenus à partir du demi-produit, que la quantité d'hydrures contenus dans l'alliage obtenu par le procédé suivant l'invention est sensiblement inférieure à la quantité d'hydrures contenus dans un produit suivant l'art antérieur.

On a pu mesurer sur le demi-produit qui est une brame dans le cas de la fabrication de produits plats, une teneur en hydrogène deux fois plus faible que dans le cas du procédé selon l'art antérieur, lorsqu'on met en œuvre un forgeage en phase α et β en remplacement des trois étapes initiales du procédé d'élaboration selon l'art antérieur.

Les hydrures précipités dans le produit suivant l'invention sont également d'une taille généralement plus faible que les hydrures précipités dans un produit plat selon l'art antérieur.

Les propriétés de tenue à la corrosion et de formabilité du produit plat réalisé à partir du demi-produit obtenu selon l'invention sont donc sensiblement supérieures à celles d'un produit obtenu par le procédé selon l'art antérieur.

Ces résultats avantageux et surprenants pourraient être dus à l'absence de la trempe à haute température sur une brame obtenue par forgeage en phase β .

En effet, cette trempe à haute température sur la brame 3' qui est réalisée avec un milieu de trempe contenant de l'hydrogène produit une absorption d'hydrogène par le produit et la formation ultérieure d'hydrures.

En outre, un des avantages du procédé suivant l'invention est de simplifier considérablement le processus de fabrication du demi-produit. On obtient ainsi une réduction substantielle de coût et de durée dans la mise en œuvre du procédé.

En outre, le produit n'est porté qu'à une température située dans le domaine α et β , c'est-à-dire une température sensiblement inférieure à la température de maintien en phase β du procédé suivant l'art antérieur.

Dans le cas des alliages Zircaloy 2 et 4 dont la composition a été donnée ci-dessus, le forgeage du lingot 1 en phase $\alpha + \beta$ est réalisé dans un intervalle de température allant de 850°C à 950°C et par exemple à 900°C.

5 Dans le cas des alliages Zircaloy 2 et 4 ou de tout autre alliage renfermant de l'étain, le passage en phase $\alpha + \beta$ de l'alliage pour réaliser le forgeage du procédé selon l'invention peut entraîner la formation des ségrégations d'étain.

10 Toutefois, on peut facilement effacer ces ségrégations lors de traitements ultérieurs dans le cadre de l'élaboration du produit plat final à partir du demi-produit.

Dans le cas où l'on applique le procédé de l'invention à des alliages au niobium dont la transition entre les domaines α et $\alpha + \beta$ peut être voisine de 600°C, la température de forgeage en phase $\alpha + \beta$ peut être sensiblement inférieure à 900°C, en tenant compte toutefois des propriétés de mal-
15 léabilité de l'alliage à la température de forgeage.

L'application du procédé selon l'invention à d'autres alliages de zirconium que le Zircaloy ou les alliages au niobium pourrait être envisagée. Ces alliages renferment de manière générale au plus 3 % en poids d'éléments
20 d'addition constitués par l'un au moins des éléments d'addition, étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium et des impuretés inévitables.

L'invention s'applique en particulier à la fabrication d'un produit plat en alliage de zirconium pour la réalisation d'éléments d'assemblage de combustible tels que des plaquettes pour la réalisation de grilles-entretoises d'as-
25 semblages pour réacteur nucléaire de type PWR ou des parois de boîtier pour assemblage pour réacteur BWR, ou des éléments d'assemblages de combustible pour réacteurs CANDU.

30 L'invention ne se limite pas strictement aux modes de réalisation qui ont été décrits.

La température du forgeage en phase α et β dépend de la composition de l'alliage de zirconium. Les opérations de forgeage peuvent être réalisées en utilisant les moyens habituels pour le forgeage en phase α ou en

phase β du procédé de l'art antérieur ou d'autres moyens adaptés au forgeage en phase $\alpha + \beta$ en une seule opération pour obtenir une brame.

L'invention s'applique, de manière générale, à tout produit en un alliage technique de zirconium défini par les limites de compositions données plus haut.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium contenant en poids au moins 97 % de zirconium, destiné à l'élaboration de produits plats, dans lequel on élabore un lingot de grandes dimensions par coulée de l'alliage de zirconium, puis par forgeage du lingot de grandes dimensions, le demi-produit destiné à être laminé à chaud puis à froid pour obtenir un produit plat, des traitements thermiques de trempe et de recuit étant intercalés entre certaines au moins des opérations de formage, caractérisé par le fait que le demi-produit (8) est élaboré à partir du lingot coulé de grandes dimensions (1), par une seule opération de forgeage à une température à laquelle l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines α et β de l'alliage de zirconium.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à la température de forgeage, le lingot renferme une proportion volumique d'alliage de zirconium en phase α comprise entre 10 % et 90 %, le reste de l'alliage de zirconium du lingot étant en phase β .

3.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le demi-produit est une brame (8).

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que la brame (8) présente une épaisseur d'environ 100 mm et qu'elle est destinée à la fabrication d'un produit plat ayant une épaisseur comprise entre 0,2 mm et 4 mm.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le forgeage de l'alliage de zirconium en phase α et β est réalisé à une température comprise entre 850°C et 950°C.

6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'alliage de zirconium renferme au plus 3 % en poids au total d'éléments d'addition constitués par l'un au moins des éléments : étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium, à l'exception des impuretés inévitables.

7.- Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la fabrication d'une brame destinée à l'élaboration d'un produit plat

d'une épaisseur comprise entre 0,2 mm et 4 mm pour la réalisation d'un élément pour assemblage de combustible nucléaire tel qu'une plaquette de grille-entretoise d'assemblage de combustible pour réacteur PWR ou une paroi de boîtier d'assemblages de combustible pour réacteur BWR ou encore un élément d'assemblage de combustible d'un réacteur CANDU.

1/2

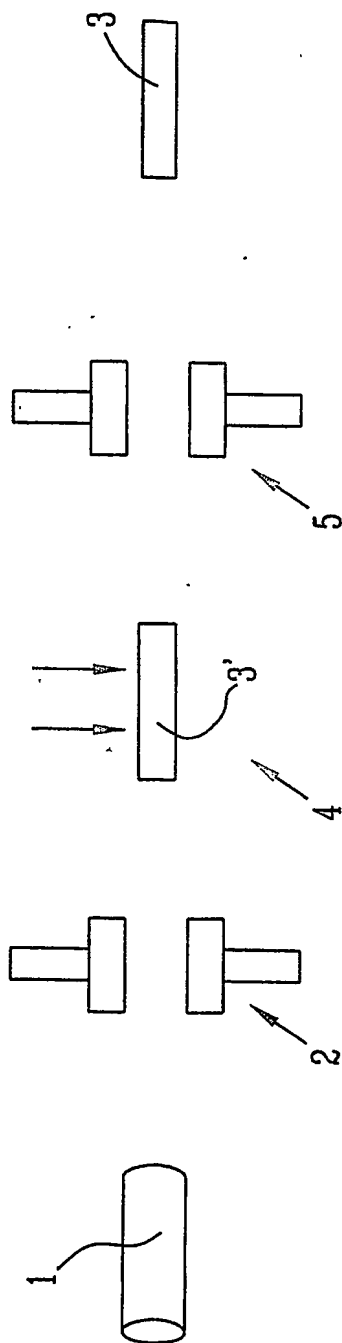


FIG. 1

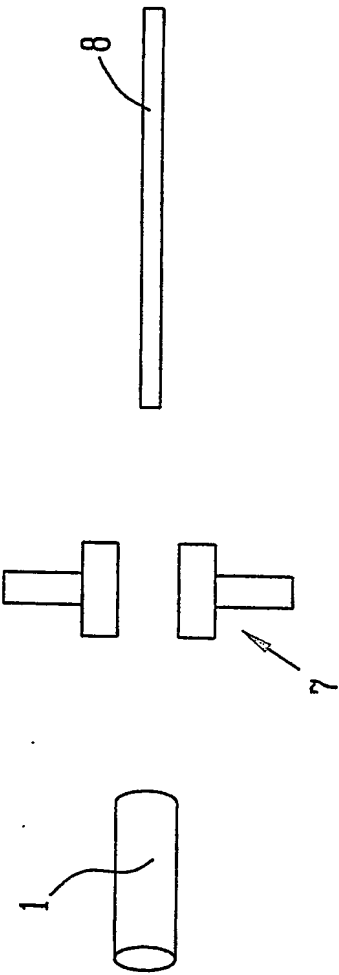


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C22F1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 085 553 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 10 August 1983 (1983-08-10) page 2, line 4-19 page 4, line 6-13 ---	1-7
X	EP 0 085 552 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 10 August 1983 (1983-08-10) cited in the application page 2, line 5-13 page 4, line 9-16 ---	1-7
X	US 5 674 330 A (CHARQUET DANIEL ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) cited in the application column 4, line 55-60 column 4, line 65 -column 5, line 32; figure 1 column 4, line 55-61 ---	1-7

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2004

Date of mailing of the international search report

23/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rolle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000036

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 801 323 A (CEZUS CIE EUROP DU ZIRCONIUM) 25 May 2001 (2001-05-25) page 8, line 24 -page 9, line 5; claim 9; table 2 page 9, line 6-17 ----	1-7
A	FR 2 334 763 A (UGINE ACIERS) 8 July 1977 (1977-07-08) cited in the application page 3, line 11-20 page 4, line 1-35 ----	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 278 (C-1065), 28 May 1993 (1993-05-28) & JP 05 009688 A (KOBELITE LTD), 19 January 1993 (1993-01-19) abstract ----	1-7
A	US 3 645 800 A (BOWEN WILLIAM C ET AL) 29 February 1972 (1972-02-29) column 2, paragraph 2; figures 1,2 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/R2004/000036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0085553	A	10-08-1983	CA 1214978 A1 DE 3378537 D1 EP 0085553 A2 ES 8602148 A1 KR 9103445 B1 US 4584030 A US 4717434 A	09-12-1986 29-12-1988 10-08-1983 01-03-1986 31-05-1991 22-04-1986 05-01-1988
EP 0085552	A	10-08-1983	CA 1225572 A1 EP 0085552 A2 ES 8703945 A1 ES 8600415 A1 JP 58133357 A US 4648912 A YU 10483 A1 ZA 8300083 A	18-08-1987 10-08-1983 16-05-1987 01-01-1986 09-08-1983 10-03-1987 31-12-1985 28-12-1983
US 5674330	A	07-10-1997	FR 2723965 A1	01-03-1996
FR 2801323	A	25-05-2001	FR 2801323 A1 AT 251229 T AU 2522001 A BR 0015772 A CA 2392302 A1 DE 60005705 D1 DE 60005705 T2 EP 1232291 A1 WO 0138592 A1 TW 548333 B	25-05-2001 15-10-2003 04-06-2001 06-08-2002 31-05-2001 06-11-2003 29-04-2004 21-08-2002 31-05-2001 21-08-2003
FR 2334763	A	08-07-1977	FR 2334763 A1 BE 849262 A1 BR 7608174 A CA 1102667 A1 CH 597358 A5 DE 2655709 A1 GB 1561826 A IT 1067590 B JP 1085147 C JP 52085010 A JP 56026712 B SE 432446 B SE 7613765 A US 4108687 A	08-07-1977 10-06-1977 22-11-1977 09-06-1981 31-03-1978 23-06-1977 05-03-1980 16-03-1985 25-02-1982 15-07-1977 20-06-1981 02-04-1984 13-06-1977 22-08-1978
JP 05009688	A	19-01-1993	NONE	
US 3645800	A	29-02-1972	BE 691169 A	16-05-1967

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000036

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C22F1/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 085 553 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 10 août 1983 (1983-08-10) page 2, ligne 4-19 page 4, ligne 6-13 ---	1-7
X	EP 0 085 552 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 10 août 1983 (1983-08-10) cité dans la demande page 2, ligne 5-13 page 4, ligne 9-16 ---	1-7
X	US 5 674 330 A (CHARQUET DANIEL ET AL) 7 octobre 1997 (1997-10-07) cité dans la demande colonne 4, ligne 55-60 colonne 4, ligne 65 -colonne 5, ligne 32; figure 1 colonne 4, ligne 55-61 ---	1-7
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rolle, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR2004/000036

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 801 323 A (CEZUS CIE EUROP DU ZIRCONIUM) 25 mai 2001 (2001-05-25) page 8, ligne 24 -page 9, ligne 5; revendication 9; tableau 2 page 9, ligne 6-17	1-7
A	FR 2 334 763 A (UGINE ACIERS) 8 juillet 1977 (1977-07-08) cité dans la demande page 3, ligne 11-20 page 4, ligne 1-35	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 278 (C-1065), 28 mai 1993 (1993-05-28) & JP 05 009688 A (KOBE STEEL LTD), 19 janvier 1993 (1993-01-19) abrégé	1-7
A	US 3 645 800 A (BOWEN WILLIAM C ET AL) 29 février 1972 (1972-02-29) colonne 2, alinéa 2; figures 1,2	1-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000036

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0085553	A	10-08-1983	CA 1214978 A1 DE 3378537 D1 EP 0085553 A2 ES 8602148 A1 KR 9103445 B1 US 4584030 A US 4717434 A	09-12-1986 29-12-1988 10-08-1983 01-03-1986 31-05-1991 22-04-1986 05-01-1988
EP 0085552	A	10-08-1983	CA 1225572 A1 EP 0085552 A2 ES 8703945 A1 ES 8600415 A1 JP 58133357 A US 4648912 A YU 10483 A1 ZA 8300083 A	18-08-1987 10-08-1983 16-05-1987 01-01-1986 09-08-1983 10-03-1987 31-12-1985 28-12-1983
US 5674330	A	07-10-1997	FR 2723965 A1	01-03-1996
FR 2801323	A	25-05-2001	FR 2801323 A1 AT 251229 T AU 2522001 A BR 0015772 A CA 2392302 A1 DE 60005705 D1 DE 60005705 T2 EP 1232291 A1 WO 0138592 A1 TW 548333 B	25-05-2001 15-10-2003 04-06-2001 06-08-2002 31-05-2001 06-11-2003 29-04-2004 21-08-2002 31-05-2001 21-08-2003
FR 2334763	A	08-07-1977	FR 2334763 A1 BE 849262 A1 BR 7608174 A CA 1102667 A1 CH 597358 A5 DE 2655709 A1 GB 1561826 A IT 1067590 B JP 1085147 C JP 52085010 A JP 56026712 B SE 432446 B SE 7613765 A US 4108687 A	08-07-1977 10-06-1977 22-11-1977 09-06-1981 31-03-1978 23-06-1977 05-03-1980 16-03-1985 25-02-1982 15-07-1977 20-06-1981 02-04-1984 13-06-1977 22-08-1978
JP 05009688	A	19-01-1993	AUCUN	
US 3645800	A	29-02-1972	BE 691169 A	16-05-1967